



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 206 373

Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 59/08
C 07 C 69/68

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2381-744

(22) 16.03.82

(44) 25.01.84

(71) siehe (72)

(72) FRANKE, JOACHIM, DR. DIPL.-CHEM.; GABSCH, GUENTHER, DIPL.-CHEM.; THIEME, IRMGARD, DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB ARZNEIMITTELWERK DRESDEN, BUERO F. NEUERERBEW. U. SCHUTZRECHTE, 8122 RADEBEUL,
WILHELM-PIECK-STR. 35

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ABTRENNUNG VON MILCHSÄURE AUS ROHLÖSUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abtrennung von Milchsäure aus Rohlösungen, welche in der chemisch-pharmazeutischen Industrie Anwendung finden. Die Milchsäure hat ein weites Einsatzgebiet in der Technik, der Nahrungsmittelindustrie und auf vielen anderen Gebieten. Die Aufgabe besteht darin, ein technisch einfach realisierbares, energie- und zeitsparendes Verfahren zur Abtrennung von Milchsäure zu schaffen, das eine hohe Ausbeute und gute Qualität des Produktes gestattet, sowie eine effektive Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu erstellen. Die Aufgabe wird gelöst, indem die Veresterung der Rohmilchsäure mit niederen aliphatischen, flüssig eingeleiteten Alkoholen mit 1 bis 3 C-Atomen, bei vermindertem Druck und Temperaturen von etwa 40–65°C vorzugsweise in einem modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfer durchgeführt wird. Fig. 1

Titel der Erfindung

Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Milchsäure aus Rohlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung von Milchsäure, welche in der chemisch-pharmazeutischen Industrie Anwendung finden. Milchsäure wird in der Technik, der Lebensmittelindustrie und in vielen anderen Industriezweigen verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der technischen Herstellung von Milchsäure durch fermentativen Abbau von Stärke und anderen Kohlehydraten wird ein Rohprodukt erhalten, das neben ca. 10 % Milchsäure einen größeren Teil an unerwünschten Begleitsubstanzen, insbesondere unvollständig abgebautes Ausgangsmaterial, Nebenprodukte und anorganische Salze enthält.

Für bestimmte Verwendungszwecke in der Technik und in der Nahrungsmittelindustrie ist eine derartig verunreinigte Milchsäure nicht einsetzbar, sondern muß einer Reinigung unterworfen werden.

Ein Verfahren zur Abtrennung der Milchsäure von den Be-

gleitsubstanzen besteht darin, die Rohmilchsäure mit niederen aliphatischen Alkoholen zu verestern, das Alkylactat aus der Mischung abzudestillieren und aus dem Destillat durch Hydrolyse gereinigte Milchsäure zu gewinnen.

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Reinigung von Milchsäure mittels Veresterung beschrieben worden. Bei einem Teil dieser Verfahren wird Rohmilchsäure, der man im allgemeinen einen sauren Katalysator zusetzt, der Einwirkung von Alkoholdämpfen unterworfen. Mit dem entweichenden Dampfgemisch wird Milchsäure größtenteils als Ester von den Begleitsubstanzen abgetrennt.

Nach US-PS 2 420 234 wird dieser Prozeß mit Alkoholen, die weniger als vier C-Atome haben, bei Atmosphärendruck durchgeführt. Bei dieser Verfahrensweise wird in einer Nebenanlage Alkohol verdampft, bevor er in das Reaktionsgefäß eingeleitet wird. Die Mindesttemperatur der Reaktionsmischung muß am Kochpunkt des Alkohols liegen, da bei tieferen Temperaturen der Alkohol in der Reaktionsmischung absorbiert würde.

Bereits ab etwa 70° C besteht aber die Gefahr, daß sich in der Reaktionsmischung Nebenprodukte bilden, die die Qualität des Endproduktes, insbesondere Geruch und Geschmack nachteilig beeinflussen. Mit diesem Verfahren werden zwar gute Ausbeuten erzielt, aber der relativ hohe Zeit- und Materialaufwand wirken sich nachteilig aus.

Japanische Autoren beschreiben in C.A. 63 (1965), S. 2894c die Flüssig-Dampf-Phasen-Reaktion mit 60%iger Milchsäure und Methanol bei 105 bis 107° C. Dabei wird bei einem Molverhältnis Methanol : Milchsäure von 5,4 eine Ausbeute von 93 % der Theorie erreicht. Auch hier

sind die hohen Temperaturen wie beim voranstehenden Verfahren von Nachteil. Außerdem liegt der Verbrauch an Methanol sehr hoch.

Eine andere Verfahrensweise wird in der CS-PS 104 398 (C.A. 60 (1964), S. 2780 f) beschrieben. Hier wird die technische Milchsäure nach Versetzen mit Methanol und einer katalytischen Menge Schwefelsäure zunächst gekocht. Nach der Filtration leitet man das Filtrat über ein konisches Sieb, wobei es der Einwirkung von Methanoldämpfen unterworfen wird. Hier handelt es sich um einen zeitaufwendigen Mehrstufenprozeß.

Laut Veröffentlichung der CSSR-Zeitschrift Prumysl Potravin 15 (1964), S. 193 wird durch Einleiten von Methanoldampf bei einer Temperatur von 80 bis 90° C in an Ballaststoffen reiche Rohmilchsäure eine Ausbeute von 95 % erzielt. Die zunehmend viskosen und beim Abkühlen erhärtenden Rückstände erschweren eine technische Realisierung des Verfahrens.

Der Bau und die Funktionsweise eines handelsüblichen Vakuum-Umlauf-Verdampfers sind Stand der Technik. In der Regel dient er der Abtrennung bzw. Verdampfung eines Lösungsmittels aus einem Gemisch.

Veröffentlichungen über die Verwendung von Vakuum-Umlauf-Verdampfern zur Durchführung von Veresterungsreaktionen sind nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein energie- und zeitsparendes Verfahren zur Abtrennung von Milchsäure aus Rohlösungen sowie eine Vorrichtung zur technisch günstigen

Realisierung des Verfahrens zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfach realisierbares, zeit- und energiesparendes Verfahren zur Abtrennung von Milchsäure aus Rohlösungen zu finden, das eine hohe Ausbeute und gute Qualität des Produktes gewährleistet, sowie eine effektive Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man eine bei der Fermentation von Stärke oder anderen Kohlehydraten erhaltene Rohlösung, die zunächst auf einen Milchsäuregehalt von 70 bis 80 % konzentriert wird, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es werden, auf das durchgesetzte Milchsäure-Volumen bezogen, bis zu 4,0 Vol.-%, vorzugsweise 0,7 Vol.-% konzentrierte Schwefelsäure oder ein anderer üblicher Veresterungs-Katalysator verwendet. Das Verfahren kann sowohl als Batch-Verfahren als auch im Vakuum-Umlauf-Verdampfer durchgeführt werden.

Das Gemisch wird in einem modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfer (Figur 1) bei vermindertem Druck, vorzugsweise 15 bis 50 Torr, erhitzt.

Dabei wird das Reaktionsgemisch über das Bodenventil (9) in das Vorratsgefäß (1) geleitet. Infolge des Vakuums steigt die Rohmilchsäure über das Steigrohr (6) in das Verdampfersystem (2) (3) und fließt über das Rücklaufrohr (7) in das Vorratsgefäß (1) zurück.

Sobald das Gemisch eine Temperatur von etwa 40 bis 65° C

erreicht, hat, werden über das Zwischenstück mit Einleitungsrohr (8) in das im Vorratsgefäß befindliche Steigrohr (6) des Verdampfersystems aliphatische Alkohole mit 1 bis 3 C-Atomen, z. B. Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, eingeleitet.

Diese Reaktion kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich gestaltet werden.

Das Reaktionsgemisch steigt über den Wärmeaustauscher (2) in den Verdampferkopf (3). Das entweichende Dampfgemisch, das aus Methyllactat, Methanol, Wasser und Milchsäure besteht, wird im Wärmeaustauscher (Kühler) (4) kondensiert und im Auffanggefäß (5) gesammelt. Das nicht umgesetzte Reaktionsgemisch wird vom Verdampferkopf (3) über das Rücklaufrohr (7) in das Vorratsgefäß (1) zurückgeführt. Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens eignet sich ein modifizierter Vakuum-Umlauf-Verdampfer besonders.

Die Apparatur ist so aufgebaut, daß eine aus Zwischenstück und Einleitungsrohr bestehende Zuleitung (8) bis in das im Vorratsgefäß (1) befindliche Steigrohr (6) hineinführt. Das Zwischenstück mit Einleitungsrohr (8) befindet sich zwischen Bodenventil (9) und Vorratsgefäß (1). Das Einleitungsrohr kann aber auch durch einen gesonderten Stutzen oder durch die Wand des Vorratsgefäßes bis in das Steigrohr geführt sein. Das Steigrohr verbindet das Vorratsgefäß mit dem Verdampfersystem, das aus Wärmeaustauscher (2) und Verdampferkopf (3) besteht. Vom Verdampferkopf (3) aus führt ein Rücklaufrohr (7) zurück zum Vorratsgefäß (1). Eine zweite Leitung verbindet den Verdampferkopf (3) mit dem Wärmeaustauscher (Kühler) (4),

welcher mit dem Auffanggefäß (5) verbunden ist. An dem Auffanggefäß sind ein Bodenventil (9) und zwei Vakuum- bzw. Belüftungsventile (10) angebracht. Die Wärmeaustauschfläche des verwendeten Vakuum-Umlauf-Verdampfers muß mindestens die zweifache Größe der eines handelsüblichen Vakuum-Umlauf-Verdampfers haben.

Es ist überraschend, daß es nicht nur möglich, sondern auch vorteilhaft ist, die Veresterung und Abtrennung von Milchsäure durch Einleiten niederer aliphatischer Alkohole in wäßrige Rohmilchsäurelösung bei gegenüber dem Atmosphärendruck beträchtlich reduziertem Druck und bei niedrigen Temperaturen vorzunehmen, da beispielsweise nach S. TERAMOTO /J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56 (1953) S. 875/ durch erhöhten Druck (0,3 bis 0,4 MPa) und durch erhöhte Temperatur (130 bis 140° C) die Milchsäure-Ausbeute gesteigert wird.

Es konnte festgestellt werden, daß bei reduziertem Druck der Bedarf an Alkoholen trotz der höheren Flüchtigkeit geringer ist und die nahezu quantitative Abtrennung der Milchsäure in kurzer Zeit erreicht wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Alkoholkomponente vor dem Einleiten nicht verdampft werden muß, sondern in flüssiger Form in die Reaktionsmischung eingespeist werden kann.

Für eine fortlaufende Produktion der Milchsäure im technischen Maßstab ist die Durchführung der Reaktion in dem oben beschriebenen modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfer von Vorteil, da in diesem das Verfahren quasikontinuierlich gestaltet werden kann. Da die Reaktionsmischung nur mäßig erwärmt wird, ist das Destillat frei von Zersetzungsprodukten, so daß die daraus durch

Hydrolyse gewinnbare Milchsäure höchsten Qualitätsansprüchen genügt. Der bei der Hydrolyse erhaltene Alkohol kann ohne Reinigung für eine weitere Milchsäureveresterung eingesetzt werden.

Weiterhin wurde festgestellt, daß der im wesentlichen aus Begleitsubstanzen bestehende Rückstand eine Viskosität aufweist, die im noch nicht erkalteten Zustand eine problemlose Entfernung aus dem Reaktionsgefäß ermöglicht.

Ausführungsbeispiele

1. Beispiel zum Verfahren

In einen 2,5 Liter-Sulfierkolben gibt man 1,2 kg 75%iger roher Milchsäure und 72 g konzentrierter Schwefelsäure. Der Sulfierkolben wird in ein regelbares Heizbad eingetaucht und mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Kolonne ausgerüstet. Das Ausflußrohr des Tropftrichters, das bis zum Boden des Sulfierkolbens reicht, ist am unteren Ende zu einer Kapillare ausgezogen oder mit dem Boden einer G 3-Fritte abgeschlossen. Die mit Raschig-ringen gefüllte ca. 20 cm lange Kolonne ist über eine Brücke mit einem Intensivkühler verbunden, an den über einen Vakuumvorstoß ein Rundkolben angeschlossen ist. Die Apparatur wird auf 15 bis 25 Torr evakuiert und das Heizbad allmählich erwärmt, während man durch den Tropftrichter Methanol langsam zufließen läßt. Bei einer Temperatur der Reaktionsmischung von 40 bis 65° C geht ein Dampfgemisch aus Methanol, Wasser und Methyllactat über. Nach Zugabe von ca. 1,5 l Methanol ist die Umsetzung beendet. Im Destillat sind nach Hydrolyse 94 bis 96 % der Theorie Milchsäure enthalten.

2. Beispiel zum Verfahren

Ein Gemisch von 15 l 80%iger Rohmilchsäure und 2,0 l konzentrierter Schwefelsäure wird in einem modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfer (Fig. 1) bei 50 Torr erhitzt. Dabei wird das Gemisch über das Bodenventil (9) in das Vorratsgefäß (1) geleitet. Infolge des Vakuums steigt die angesäuerte Rohmilchsäure über das Steigrohr (6) in den Wärmeaustauscher und anschließend in den Verdampferkopf (3) und fließt über das Rücklaufrohr (7) zurück in das Vorratsgefäß (1). Hat das Gemisch eine Temperatur von 60° C erreicht, werden kontinuierlich 15 bis 20 l Methanol pro Stunde durch ein Zwischenstück mit Einleitungsrohr (8) (Fig. 2) in das Steigrohr des Verdampfersystems eingespeist. Das bei 60° C überdestillierende Reaktionsgemisch besteht aus Methyllactat, Methanol, Wasser und geringen Mengen Milchsäure. Das Kondensat enthält ca. 50 % zum großen Teil als Methyllactat gebundene Milchsäure. Das unumgesetzte Reaktionsgemisch wird vom Verdampferkopf (3) über das Rücklaufrohr (7) in das Vorratsgefäß (1) zurückgeführt. Das Flüssigkeitsvolumen im Vorratsgefäß wird durch kontinuierliches Nachziehen von Rohmilchsäure konstant gehalten. Nach einem Durchsatz von 300 l Rohmilchsäure wird die Veresterungsreaktion abgebrochen. Der Schwefelsäure-Einsatz beträgt hierbei 0,67 % bezogen auf die durchgesetzte Milchsäure. Die Ausbeute beträgt 96 bis 98 % der eingesetzten Milchsäure in der Rohlösung, vorwiegend in Form des Methyllactats. Das Reaktionsprodukt kann ohne Reinigung in an sich bekannter Weise direkt zu reiner Milchsäure hydrolysiert werden. Das bei der Hydrolyse erhaltene Methanol kann ohne Reinigung für die weitere Milchsäureveresterung verwendet werden.

3. Beispiel zum Verfahren

Die Veresterung von Milchsäure wird in gleicher Weise und in der gleichen Apparatur wie im Beispiel 2 beschrieben durchgeführt. Anstelle von Methanol wird als Alkoholkomponente Ethanol verwendet. Bei einem Druck von 25 bis 30 Torr destilliert ein Ethyllactat enthaltendes Gemisch bei 65° C über. Die Ausbeute beträgt 96 %, bezogen auf eingesetzte Milchsäure. Anstelle von Ethanol können auch n- oder i-Propanol verwendet werden.

4. Beispiel zur Vorrichtung

Beschreibung des modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfers (Fig. 1)

Die erfindungsgemäße Apparatur besteht aus einem Vorratsgefäß (1), einem Verdampfersystem, das sich aus Wärmeaustauscher (Röhrenerhitzer) (2) und dem Verdampferkopf (3) zusammensetzt, einem Wärmeaustauscher (Kühler) (4) und einem Auffanggefäß (5). Die Zuleitung, die in das im Vorratsgefäß befindliche Steigrohr (6) führt, ist mit einem Zwischenstück mit Einleitungsrohr (8) (Fig.2), das sich zwischen Bodenventil (9) und Vorratsgefäß (1) befindet, versehen. Das Steigrohr verbindet das Vorratsgefäß mit dem Verdampfersystem. Vom Verdampferkopf aus führt ein Rücklaufrohr zurück in das Vorratsgefäß. Die zweite vom Verdampferkopf ausgehende Leitung dient der Ableitung des verdampften Reaktionsgemisches in den Wärmeaustauscher (Kühler) (4). Dem Wärmeaustauscher folgt ein Auffanggefäß (5), das mit einem Bodenventil (9) und zwei Vakuum- bzw. Belüftungsventilen (10), ebenso wie das Vorratsgefäß, versehen ist.

Erfindungsansprüche

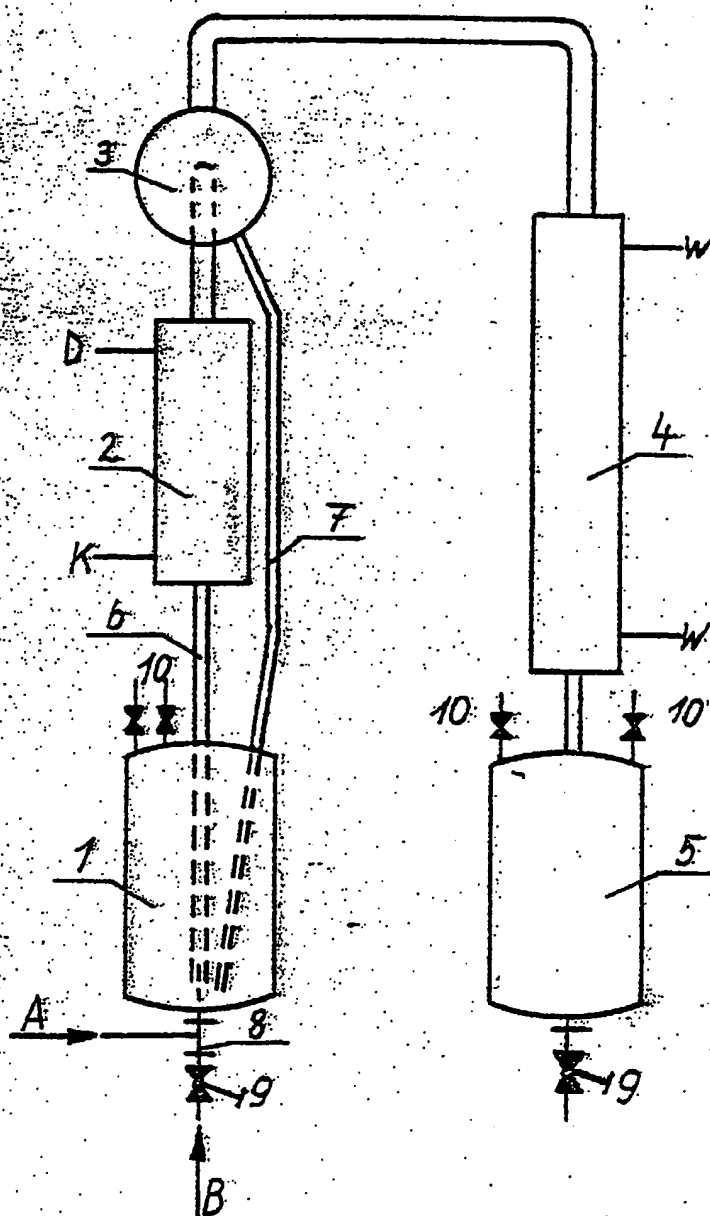
1. Verfahren zur Abtrennung von Milchsäure aus Rohlösungen durch Veresterung der Milchsäure mit niederen aliphatischen Alkoholen unter Zusatz eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man aliphatische Alkohole mit 1 bis 3 C-Atomen unter vermindertem Druck und bei Temperaturen, die den Kochpunkt des Alkohols bei Normaldruck nicht überschreiten, flüssig in die Rohmilchsäurelösung einleitet und mit dem entweichenden Dampfgemisch Milchsäure als Alkyl-lactat aus der Rohlösung abtrennt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einem Druck von 15 bis 50 Torr und einer Temperatur von 40 bis 65° C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung in einem modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfer quasikontinuierlich durchgeführt wird.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein modifizierter Vakuum-Umlauf-Verdampfer (Fig. 1) aus den an sich bekannten Bauteilen Vorratsgefäß (1), Verdampfersystem, bestehend aus Wärmeaustauscher (Röhrenerhitzer) (2) und Verdampferkopf (3), Wärmeaustauscher (Kühler) (4) und Auffanggefäß (5) zusammengesetzt ist, wobei die Zuleitung, die in das im Vorratsgefäß (1) befindliche Steigrohr (6) hineintragt, mit einem zwischen Bodenventil (9) und Vorratsgefäß (1) angeordneten Zwischenstück mit Einleitungsrohr (8) (Fig. 2) ausgestattet ist.

5. Vorrichtung nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeaustauschfläche des modifizierten Vakuum-Umlauf-Verdampfers mindestens die zweifache Größe der eines handelsüblichen Vakuum-Umlauf-Verdampfers hat.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen.

Figur 1

238174 4

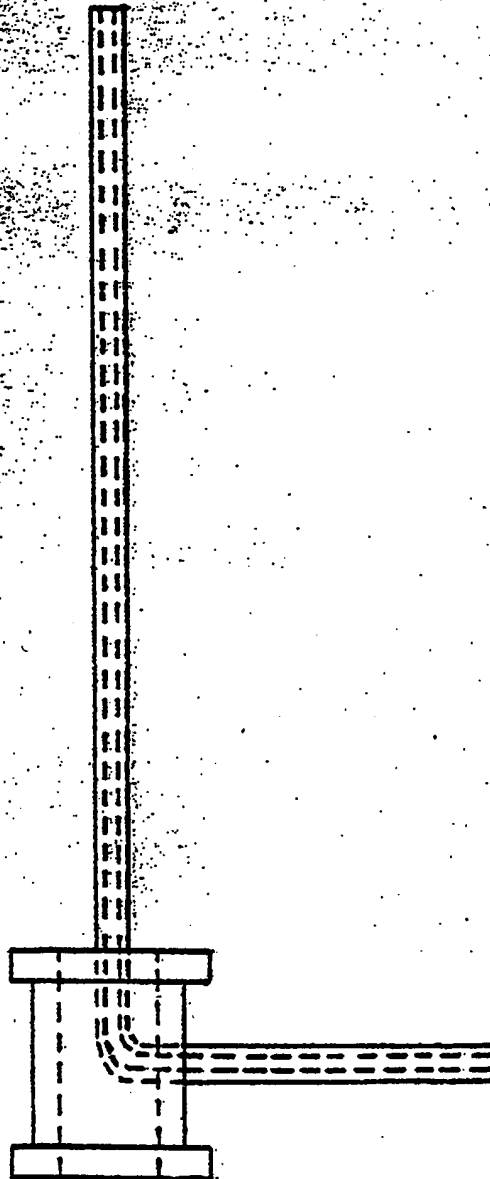


Anschlüsse :

A	Alkohol-Zulauf
B	Rohmilchsäure-Zulauf
D	Dampfzuführung
K	Kondensatableitung
W	Kühlwasserzu- und -abfluß

Figur 2

238174 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.